

氏 名	杉村 亮治
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	第 5875 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 名	<b>Studies on photoinduced electron transfer of donor-acceptor linked platinum complexes</b> <b>(ドナー・アクセプター連結型白金錯体を用いた光誘起電子移動の研究)</b>
論文審査委員	主査 教 授 岡田 恵次      副査 教 授 品田 哲郎 副査 教 授 八ツ橋知幸      副査 講 師 鈴木 修一

### 論 文 内 容 の 要 旨

近年、多段階電子移動を含む様々な系を用いて、光エネルギーから電気あるいは化学エネルギーへの変換過程が活発に研究されている。本研究では、常温燐光発光錯体を三重項光増感部とする電子ドナー・アクセプター連結体を構築することにより、スピン状態を制御することで、できる限り単純な系を用いて高効率電荷分離を達成する手法の開発を目的としている。1 章では、これまでに検討されてきた電荷分離状態の長寿命化の研究紹介と本研究の概要について記した。2 章では、白金錯体部 (**Pt**) を三重項光増感部、トリフェニルアミン誘導体を電子ドナー (**D**)、ナフタレンジイミド誘導体を電子アクセプター (**A**) として捻れた $\pi$ スペーサーで連結したビピリジン・ジアセチリド白金錯体 **D-Pt-A** を設計・合成し、その光化学初期過程について検討を行った。**D-Pt-A** の白金部を選択的にレーザー励起することで、白金部の励起三重項状態から連続的な電子移動が起こることにより、比較的長寿命 (約 1  $\mu$ s) の電荷分離状態がほぼ定量的に生成することを明らかにした。さらに、その電荷分離状態がスピン相関ラジカル対の状態にあることを時間分解 EPR スペクトルにより明らかにした。3 章では、2 種類のフェノチアジン位置異性体を電子ドナーとして用いた **D-Pt-A** 系を設計・合成し、フェノチアジン部と白金部の電子的相互作用が電荷分離状態の寿命に与える影響について検討し、電子ドナー部と白金部間に電子的相互作用が存在すると電荷分離状態の寿命が短くなることを明らかにした。4 章では、可視部に大きなモル吸光係数を持つ白金ポルフィリン (**PtPor**) を三重項増感部としてトリフェニルアミン及びナフタレンジイミド誘導体を連結した **D-PtPor-A** 系を設計・合成した。**D-PtPor-A** の白金ポルフィリン部を選択的に励起することで連続的な電子移動が起こり、ミリ秒オーダーの非常に長寿命の電荷分離状態が生成することを明らかにした。特に、電子求引性の強いトリフルオロメチル基をアクセプター部に導入した白金ポルフィリン三連結体では、通常のナフタレンジイミドをアクセプターとして用いた場合と比較して、非常に速く電子移動が起こり、効率良く長寿命の電荷分離状態が生成することを明らかにした。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、常温燐光発光 Pt 錯体 (**Pt**) に電子ドナー(**D**)およびアクセプター(**A**) を連結した三連結体(**D-Pt-A**)を合成し、**Pt** 部の光励起により、長寿命の電荷分離状態を高効率で発生させる手法を開発することを目的としている。第一章では、これまで報告された電荷分離状態の長寿命化の研究を概説している。第二章では、ビピリジン・ジアセチリド白金錯体 (**Pt**) を三重項光増感部として用いて、それにトリフェニルアミン誘導体(**TPA**)とナフタレンジイミド誘導体 (**NDI**)を捻れた $\pi$ スペーサーを介して連結した **TPA-Pt-NDI** を合成し、その光化学初期過程を検討した。その結果、白金部の選択的光励起によって、比較的長寿命 (約 1  $\mu$ s) の電荷分離状態をほぼ定量的に生成させることに成功した。さらに、時間分解 EPR スペクトルを用いて、電荷分離状態におけるスピン相関ラジカル対の存在を明らかにした。第三章では、2 種類のフェノチアジン位置異性体を電子ドナーに利用した分子を設計・合成し、フェノチアジン部と白金部の電子的相互作用が電荷分離状態寿命に与える影響について検討した。第四章では、可視部に大きなモル吸光係数を持つ白金ポルフィリン (**PtPor**) を三重項増感部として、それに **TPA** 及び **NDI** 誘導体を連結した **TPA-PtPor-NDI** の設計と合成、ならびに、ミリ秒オーダーの電荷分離状態の生成を明らかにした。

これらの結果は、白金錯体の特性を利用した光エネルギーの効率的化学エネルギー変換のための優

れた方法論を提供し、関連分野の発展に寄与するものである。よって、博士（理学）を授与するに値すると審査した。